

PCT/JP00/04838

日 本 国 特 許 庁

19.07.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/4838

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月 3日

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-100551

出 願 人

Applicant (s):

新日本理化学株式会社

4

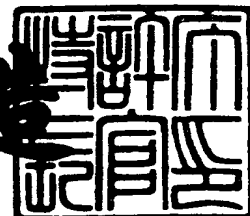
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073553

【書類名】 特許願
【整理番号】 0008
【提出日】 平成12年 4月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葎島矢倉町1 3 番地 新日本理化株式会社内

【氏名】 川原 康行

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葎島矢倉町1 3 番地 新日本理化株式会社内

【氏名】 高橋 孝司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葎島矢倉町1 3 番地 新日本理化株式会社内

【氏名】 滝井 真希子

【特許出願人】

【識別番号】 000191250

【氏名又は名称】 新日本理化株式会社

【代表者】 藤田 淳

【電話番号】 075-611-2201

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第204033号

【出願日】 平成11年7月9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036526

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法及びその方法により得られたエステルを用いた冷凍機用潤滑油

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



〔式中、Aはシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子またはメチル基を表わす。R¹、R²は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。〕

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法であって、

a)一般式(2)



〔式中、A及びXは前記に同じである。〕

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、

b)過酸化物価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを、

無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、エステル化する工程を包含する、

一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【請求項2】 b)の炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールが、更に、カルボニル価15以下の脂肪族一価アルコールである請求項1に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【請求項3】 一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法であって、

a)一般式(3)



〔式中、A及びXは前記に同じである。R³、R⁴は同一又は異なって、炭素数3～4の分岐状のアルキル基又は炭素数1～4の直鎖状のアルキル基を表す。〕
で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルと、

b) 過酸化物価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを、

無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、
エステル交換する工程を包含する、

一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【請求項4】 b)の炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールが、更に、カルボニル価15以下の脂肪族一価アルコールである請求項3に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4に記載の方法により得られる、下記の物性を有する一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル。

- 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g以下である。
- 2) 硫酸灰分：10 ppm以下である。
- 3) 硫黄含量：20 ppm以下である。
- 4) リン含量：20 ppm以下である。
- 5) 過酸化物価：1.0 meq/kg以下である。
- 6) カルボニル価：10以下である。
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。
- 8) 色相：50以下である。

【請求項6】 冷凍機用潤滑油であって、該潤滑油が一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有し、この一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルが、

a) 一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、

b) 過酸化物価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール

若しくは炭素数 1 ～ 1 0 の脂環族一価アルコールとを、
無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、
エステル化することにより得られるものである冷凍機用潤滑油。

【請求項 7】 b) の炭素数 1 ～ 1 8 の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数 3 ～ 1 0 の脂環族一価アルコールが、更にカルボニル価 1 5 以下の脂肪族一価アルコールである請求項 6 に記載の冷凍機用潤滑油。

【請求項 8】 冷凍機用潤滑油であって、該潤滑油が一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有し、この一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルが、

a) 一般式 (3) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルと、
b) 過酸化物質が 1 . 0 meq/kg 以下である炭素数 1 ～ 1 8 の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数 3 ～ 1 0 の脂環族一価アルコールとを、
無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、
エステル交換することにより得られるものである冷凍機用潤滑油。

【請求項 9】 b) の炭素数 1 ～ 1 8 の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数 3 ～ 1 0 の脂環族一価アルコールが、更にカルボニル価 1 5 以下の脂肪族一価アルコールである請求項 8 に記載の冷凍機用潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷凍機用潤滑油に適した脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、オゾン層の破壊又は地球温暖化の問題から、クロロフルオロカーボン (C F C) である R 1 1、R 1 2 やハイドロクロロフルオロカーボン (H C F C) である R 2 2 などから、ハイドロフルオロカーボン (H F C) である H F C - 1 3 4 a 等への代替冷媒化が進められている。そして H F C 用冷凍機油としてポリオールエステル (特開平 3 - 1 2 8 9 9 1 号、特開平 3 - 2 0 0 8 9 5 号など)

、ポリビニルエーテル（特開平 6 - 1 2 8 5 7 8 号など）或いはポリアルキレングリコール（特開平 2 - 2 4 2 8 8 8 号、特開平 3 - 3 3 1 9 3 号など）などの含酸素系合成油が用いられるようになった。一方、新しいタイプのエステルとして脂環族ジカルボン酸ジエステルが、WO 9 7 2 1 7 9 2 号において、良好な加水分解安定性を有し、金属加工油や冷凍機油に使用可能であることが開示されている。

【 0 0 0 3 】

ところが最近では、地球温暖化の問題意識の高まりから、温暖化物質である二酸化炭素の排出量を削減するため、各種冷凍機においても省エネルギーに対応した高効率機器の開発が進められている。また一方で、冷媒として使用する代替フロンが温暖化物質の一つであるため、冷媒自身の使用量を低減することが望まれている。高効率化及び冷媒低減の解決の方法として、例えば、機器のコンパクト化が挙げられる。しかしながらコンパクト化に伴い潤滑油の使用条件はますます過酷になっているため、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性、潤滑性などの性能について、従来の冷凍機油が有する以上の性能が必要とされてきているが、より高いレベルでの要求性能を満たすには到っていない。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

そのため、冷凍機油に用いるのに適した、より高い性能を有する脂環族ジカルボン酸ジエステルを提供することが必要となっている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定の物性を有するアルコールを用い更に特定の触媒を用いてエステル化若しくはエステル交換反応することにより得られたエステルが、色相が良好であり、冷凍機油に適用した場合、電気絶縁性、熱安定性及び長期加水分解安定性に優れており、従来のものと比べて著しく高性能の冷凍機油を提供することが可能となることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は、下記の項目の発明に関する。

項 1. 一般式 (1)



[式中、Aはシクロヘキサシ環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子またはメチル基を表わす。R¹、R²は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法であって、

a) 一般式 (2)



[式中、A及びXは前記に同じである。]

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、

b) 過酸化物価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを、

無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、エステル化する工程を包含することを特徴とする一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【0007】

項 2. 一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法であって、

a) 一般式 (3)



[式中、A及びXは前記に同じである。R³、R⁴は同一又は異なって、炭素数3～4の分岐状のアルキル基又は炭素数1～4の直鎖状のアルキル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルと、

b) 過酸化価が 1.0 meq/kg 以下である炭素数 1 ～ 18 の脂肪族一価アルコール
若しくは炭素数 3 ～ 10 の脂環族一価アルコールとを、

無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、
エステル交換する工程を包含する、

一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【 0 0 0 8 】

項 3. 項 1 又は項 2 に記載の方法により得られる、下記の物性を有する一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル。

- 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g 以下である。
- 2) 硫酸灰分：10 ppm 以下である。
- 3) 硫黄含量：20 ppm 以下である。
- 4) リン含量：20 ppm 以下である。
- 5) 過酸化価：1.0 meq/kg 以下である。
- 6) カルボニル価：10 以下である。
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。
- 8) 色相：50 以下である。

【 0 0 0 9 】

項 4. 冷凍機用潤滑油であって、該潤滑油が一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有し、この一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルが

a) 一般式 (2) で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、

b) 過酸化価が 1.0 meq/kg 以下である炭素数 1 ～ 18 の脂肪族一価アルコール
若しくは炭素数 3 ～ 10 の脂環族一価アルコールとを、

無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、
エステル化することにより得られるものである冷凍機用潤滑油。

【 0 0 1 0 】

項 4. 冷凍機用潤滑油であって、該潤滑油が一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有し、この一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸

ジエステルが

- a) 一般式 (3) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルと、
 - b) 過酸化価が 1.0 meq/kg 以下である炭素数 1 ～ 18 の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数 3 ～ 10 の脂環族一価アルコールとを、
- 無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で、エステル交換することにより得られるものである冷凍機用潤滑油。

【0011】

【発明の実施の形態】

脂環族ジカルボン酸ジエステル

本発明に係る一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル（以下、「本エステル」という。）は、所定の酸成分とアルコール成分とを常法に従って、好ましくは窒素等の不活性化ガス雰囲気下において、無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下で加熱撹拌しながらエステル化することにより得られる。

【0012】

エステル化に用いる成分 a) である酸成分としては、一般式 (2) で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物、若しくは一般式 (3) で表される脂環族ジカルボン酸の炭素数 1 ～ 4 の低級アルキルジエステルである。

【0013】

本発明において A としては、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。シクロヘキセン環の場合の二重結合の位置は、カルボキシル基に対していずれでもよく、特に限定されるものではない。又、X は水素原子又はメチル基を表す。X がメチル基の場合、メチル基のシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環に対して置換する位置としては、特に限定されない。又、A のシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環に結合した 2 つのカルボキシル基についても、その置換位置は限定されない。

【0014】

本発明において R^1 、 R^2 としては、同一又は異なって、炭素数 3 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 の直

鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。

【0015】

炭素数3～18の分岐状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、2-メチルヘキシル基、2-メチルヘプチル基、イソヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチル基、イソオクチル基、イソノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2, 6-ジメチル-4-ヘプチル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラデシル基、イソペンタデシル基、イソヘキサデシル基、イソオクタデシル基等が例示される。

【0016】

炭素数1～18の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が例示される。

【0017】

炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基としては、ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、2-オクテニル基、8-ノネニル基、2-デセニル基、2-ウンデセニル基、10-ウンデニル基、11-ドデセニル基、12-トリデセニル基、2-テトラデセニル基、2-ペンタデセニル基、2-ヘキサデセニル基、15-ヘキサデセニル基、2-ヘプタデセニル基、2-オクタデセニル基、9-オクタデセニル基等が例示される。

【0018】

炭素数3～10のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が例示される。

【0019】

一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸として具体的には、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、メチル置換基を有するシクロヘ

キサンジカルボン酸、メチル置換基を有するシクロヘキサンジカルボン酸が例示され、更にそれらの無水物若しくは低級アルキルエステルを用いてもよく、又、その1種または2種以上の化合物を混合して用いてもよい。各々のカルボキシル基の置換位置は、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環のいずれでもよく、特に限定されるものではない。又、シクロヘキサンジカルボン酸において二重結合の位置は、カルボキシル基に対していずれでもよく、特に限定されるものではない。なかでも加水分解安定性の面では、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環の1, 2位にカルボキシル基を有するものが好ましく、またシクロヘキセン環の場合は1, 2位のカルボキシル基に対して、4位に二重結合が存在するものが好ましい。

【0020】

より具体的な一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸が例示され、それらの無水物、又は前記ジカルボン酸の炭素数1~4の低級アルキルエステルも使用可能である。

【0021】

一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルにおいて R^3 、 R^4 としては、同一又は異なって、炭素数3~4の分岐状のアルキル基又は炭素数1~4の直鎖状のアルキル基を表す。

【0022】

一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルとして具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル

等が例示される。

【 0 0 2 3 】

一般式 (3) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルは、本発明に係る脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法に準じて調製することができるが、原料となる炭素数 1 ～ 4 の低級アルコールについても、過酸化価が 1. 0 meq/kg 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

成分 a) の酸成分として一般式 (2) で表される脂環族ジカルボン酸を用いたエステル化反応及び酸成分として一般式 (3) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを用いたエステル交換反応においては、成分 b) である構成アルコール成分は共通であり、又、反応条件も同一である。従って、以下の説明においては、エステル化反応、エステル化交換を一括してエステル化反応としてその条件を記載する。

【 0 0 2 5 】

エステル化に用いる成分 b) の炭素数 1 ～ 1 8 の脂肪族一価アルコール又は炭素数 3 ～ 1 0 の脂環族一価アルコールとしては、過酸化価が 1. 0 meq/kg 以下であり、好ましくは過酸化価が 0. 5 meq/kg 以下であるものが推奨される。同時に、これらのアルコールはカルボニル価が 1 5 以下のものが好ましく、より好ましくは 5 以下、更に好ましくは 1 以下であるものが推奨される。

【 0 0 2 6 】

又、エステル交換反応において、成分 b) のアルコールを用いる場合、好ましくは炭素数 5 ～ 1 8 の脂肪族一価アルコールが推奨され、より好ましくは、炭素数 7 ～ 1 8 の脂肪族一価アルコールが例示される。

【 0 0 2 7 】

一方、過酸化価が 1. 0 meq/kg 以下であり、且つカルボニル価が 5 以下のアルコールを用いてエステルを調製した場合、得られたエステルは冷凍機油として優れた性能バランスを示し、過酸化価が 1. 0 meq/kg 以下であり、且つカルボニル価が 1 以下のアルコールを用いて調製したエステルは冷凍機油として非常に優れた性能バランスを示す。

【 0 0 2 8 】

本発明において過酸化物価とは、基準油脂分析試験法 2. 5. 2-1996 に記載されているが、規定の方法に基づき、試料にヨウ化カリウムを加えた場合に遊離されるヨウ素を試料 1 k g に対するミリ当量数で表したものをいう。

【 0 0 2 9 】

又、カルボニル価とは、基準油脂分析試験法 2. 5. 4-1996 に記載されているが、規定の方法に基づき、試料に 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させた場合の 440 nm の吸光度を試料 1 g あたりに換算したものをいう。

【 0 0 3 0 】

過酸化物価が 1. 0 meq/kg を越えるアルコールを用いた場合は、得られる脂環族ジカルボン酸ジエステルの色相、過酸化物価などの性状に悪影響を及ぼし、更には電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性などの性能に問題が生じる。

【 0 0 3 1 】

過酸化物価が 1. 0 meq/kg 以下のアルコールを得る方法としては、過酸化物価が 1. 0 meq/kg を越えるアルコールを蒸留によって精製する方法、或いは還元剤処理により過酸化物価を低減する方法などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

一般に、蒸留直後のアルコールでは、過酸化物価が 1. 0 meq/kg 以下のものも存在するが、その保存状態によっては長期保存中（例えば 6 ヶ月以上）に酸化されて過酸化物価が 1. 0 meq/kg を越える場合が発生する。従って、エステル化の前に過酸化物価を確認する必要がある。

【 0 0 3 3 】

蒸留による精製方法としては、過酸化物価が 1. 0 meq/kg を越えるアルコールを、50～300℃でアルカリ化合物の存在下にて減圧蒸留を行う方法が挙げられる。アルカリ化合物としては、NaOH、KOH、LiOH などが例示され、使用量としては、アルコールに対して 0. 001～0. 5 重量%が推奨される。

【 0 0 3 4 】

還元による精製方法としては、過酸化物価が 1. 0 meq/kg を越えるアルコールを、30～150℃で還元剤の存在下にて 30 分～5 時間、好ましくは 1～2 時間

攪拌する方法が挙げられる。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化アルミニウムリチウムなどが例示され、使用量としては、アルコールに対して 3 0 ~ 1 0 0 0 0 ppm が推奨される。

【 0 0 3 5 】

更に、カルボニル価が 1 5 以下、好ましくは 5 以下、より好ましくは 1 以下のアルコールを用いて得られた脂環族ジカルボン酸エステル類は、エステルの色相、過酸化物価が優れたものとなる。

【 0 0 3 6 】

又、カルボニル価が 1 5 を越えるアルコールの場合も、前記の過酸化物価の低減方法と同様の方法である蒸留、還元による精製方法にてカルボニル価を 1 5 以下とすることができる。

【 0 0 3 7 】

エステル化に用いる成分 b) の脂肪族一価アルコールとして具体的には炭素数 3 ~ 1 8 の分岐状アルコール、炭素数 1 ~ 1 8 の直鎖状アルコールが挙げられ、脂環族一価アルコールとしては炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルコールが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

より具体的な脂肪族一価の分岐状アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソドデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソペンタデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール等が例示される。

【 0 0 3 9 】

より具体的な脂肪族一価の直鎖状アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n

ーウンデカノール、 n -ドデカノール、 n -トリデカノール、 n -テトラデカノール、 n -ペンタデカノール、 n -ヘキサデカノール、 n -オクタデカノール、ヘキセノール、5-ヘキセノール、2-ヘプテノール、6-ヘプテノール、2-オクテノール、8-ノネノール、2-デセノール、2-ウンデセノール、10-ウンデセノール、11-ドデセノール、12-トリデセノール、2-テトラデセノール、2-ペンタデセノール、2-ヘキサデセノール、15-ヘキサデセノール、2-ヘプタデセノール、2-オクタデセノール、9-オクタデセノール等が例示される。

【0040】

より具体的な脂環族一価のシクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が例示される。

【0041】

上記アルコールの中でも、より良好な潤滑性を得るためには炭素数3～18のアルコールを用いるのが好ましい。また、より良好な冷媒相溶性を得るためには炭素数1～11のアルコール成分を用いるのが好ましい。

【0042】

アルコール成分としては、上記アルコールを単独でエステル化反応に供することが可能であり、又、2種以上のアルコールを混合して用いることも可能である。尚、2種以上のアルコールを混合してエステル化反応に用いた場合、得られる一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルは、 R^1 及び R^2 が異なる混基エステルとなるが、このような混基エステルも好適に用いられる。

【0043】

エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば、酸成分1当量に対して1～1.5当量、好ましくは1.05当量～1.2当量程度用いられる。

【0044】

又、エステル化反応に用いる酸成分、アルコール成分ともに不純物として硫黄元素又はリン元素を含有しないものが好ましい。

【0045】

本発明に係るエステル化反応に用いる硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含

有しない触媒とは、その触媒の構成元素中に硫黄元素若しくはリン元素を含有しない触媒のことであり、具体的には、硫黄元素若しくはリン元素を含有しないルイス酸類又はアルカリ金属類等が例示される。より具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体、鉛誘導体、亜鉛誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示され、これらの1種又は2種以上を併用することが可能である。これらの触媒は、構成元素以外の不純物としても硫黄元素又はリン元素を含有しないものが好ましい。

【 0 0 4 6 】

その中でも、炭素数3～8のテトラアルキルチタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3～12の脂肪酸スズ、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。その使用量は、例えば、エステル合成原料である酸成分およびアルコール成分の総重量に対して0.05重量%～1重量%程度用いられる。

【 0 0 4 7 】

エステル化温度としては、100℃～230℃が例示され、通常、3時間～30時間で反応は完結する。

【 0 0 4 8 】

エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

【 0 0 4 9 】

又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒（水同伴剤）の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

【 0 0 5 0 】

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下または常圧下にて留去する。引き続き、必要に応じて液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理などの吸着精製等により生成エステルを精製する。エステルの精製においては、硫黄元素及び／又はリン元素が混入しない処理方法を用いることが推奨される。

【0051】

具体的には、精製工程で使用する薬剤、水などは、硫黄元素又はリン元素をできるだけ含有しないものを使用することが推奨される。

【0052】

薬剤としては、中和時に使用するアルカリ化合物、吸着精製時に用いられる吸着剤などが例示される。アルカリ化合物としては、 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 Na_2CO_3 、 Ca(OH)_2 、 Mg(OH)_2 などが例示される。

【0053】

得られるエステルには製造方法により各種の不純物が混在している。そのような不純物としては酸性化合物、金属化合物、ヘテロ原子含有化合物、含酸素有機化合物が挙げられる。酸性化合物は無機酸及び有機酸成分を示し、金属化合物は原料及び触媒に由来する金属全般を示す。ヘテロ原子含有化合物は、硫黄含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物などを示す。又、含酸素有機化合物は特に影響を及ぼすものとして、過酸化物、カルボニル化合物が挙げられる。これらの不純物は、加水分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の不良を招き、金属部分の腐食やスラッジの発生を引き起こす原因となる。そのため、エステル中の不純物を吸着剤を用いて十分に精製除去することが望ましい。

【0054】

具体的な吸着剤としては、天然若しくは合成の吸着剤が挙げられ、具体的には、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシウム、珪藻土、ハイドロタルサイトのほか、非カルボン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトなどの合成吸着剤が例示される。使用量は、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、脂環族ジカルボン酸エステルの理論収量に対し、0.01～5重量%、好ましくは、0.05～5重量%が推奨される。

【 0 0 5 5 】

吸着剤を用いて精製を行うにあたり、上記吸着剤の 2 種以上を組み合わせ使用することが効果的である。

【 0 0 5 6 】

本発明で用いる吸着剤の形状としては特に限定されず、粉末品、成形品が例示され、中でも粉末品が好ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明で用いる吸着剤の粉末品の粒子径としては、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が推奨される。

【 0 0 5 8 】

2 種以上の吸着剤を組み合わせる方法としては、各々の吸着剤を用いて個別（段階的に）に吸着処理してもよく、又、2 種以上の吸着剤を混合して一度に吸着処理しても差し支えない。

【 0 0 5 9 】

なかでも、吸着メカニズムの異なる 2 種以上の吸着剤を組み合わせ使用することがより効果的である。例えば、活性炭は、極性物質の物理吸着によるものであり、活性アルミナは酸性物質の物理吸着、シリカゲルはシリカゲル表面に存在するシラノール基と極性物質の水素結合による吸着等のメカニズムによる。

【 0 0 6 0 】

好ましい吸着剤の組み合わせとしては、

- ・活性炭+活性アルミナ、
- ・活性炭+シリカゲル、
- ・活性炭+マグネシア、
- ・活性炭+活性白土、
- ・活性炭+シリカアルミナ、
- ・活性アルミナ+活性白土、
- ・活性炭+ゼオライト、
- ・活性炭+ハイドロタルサイト、
- ・活性白土+ゼオライト、

等が例示される。

【0061】

2種の吸着剤を混合する際の配合比としては特に限定されず、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、重量比で1/100～100/1が例示され、好ましくは1/9～9/1、より好ましくは3/7～7/3が推奨される。

【0062】

3種以上の吸着剤を混合する際の配合比としては、例えば3種の吸着剤を使用する場合は、2種の吸着剤の総量と第3の吸着剤との重量比で、1/100～100/1が例示される。

【0063】

より性能の向上のために、3種類以上の吸着剤を混合して使用することも効果的である。そのような組み合わせとしては、

- ・活性炭+活性アルミナ+シリカゲル、
- ・活性炭+シリカゲル+マグネシア、
- ・活性炭+活性白土+活性アルミナ、
- ・活性炭+ハイドロタルサイト+ゼオライト、

等が例示される。

【0064】

本発明で用いる吸着剤は、使用前に吸着能を高める目的で脱水処理をすることができる。吸着剤の脱水の方法としては例えば60℃～150℃において30分～10時間、常圧又は減圧下、好ましくは1～500mmHgの減圧下で処理する方法が例示される。

【0065】

精製の方法としては、

1) 上記方法により得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルに吸着剤の2種以上を加え、70～120℃、好ましくは80℃～110℃で、常圧又は減圧下（例えば1～500mmHg）、10分～2時間、好ましくは30分～1時間加熱攪拌することにより行う。この際、吸着塔に吸着剤を充填したものをを用い、エステルを通過させ処理する。

2) 上記方法により得られたエステルを、1種の吸着剤により1)の方法に準じて処理を行う。ついで、別の吸着剤を用いて更に吸着剤処理を行う。この際、複数の直列した吸着塔に個別の吸着剤を充填し、脂環族ジカルボン酸ジエステルを順次通過させ処理してもよい。

の2つの方法が例示される。

【 0 0 6 6 】

本発明で得られる一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ

カルボン酸ジ (n-ドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-デシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-

デシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジメチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-プロピル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-オクチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ノニル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-デシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジメチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-プロピル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-

ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソトリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソプロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3

、5,5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソオクタデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソプロピル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソブチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソヘプチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソウンデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソトリデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソペンタデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソオクタデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソプロピル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソブチル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソヘプチル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソノニル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソデシル)、4-

メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソウンデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソトリデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソペンタデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソオクタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソプロピル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソヘプチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソノニル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソウンデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソトリデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソペンタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソオクタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソプロピル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソノニル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソデシル)、4-メチ

ル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソトリデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソペンタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソオクタデシル) などが例示される。

【0067】

特に好ましい脂環族ジカルボン酸ジエステルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-シクロヘキセン-

1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソプロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソウンデシル) 等が挙げられる。

【0068】

脂環族ジカルボン酸ジエステルは、エステル基の位置異性体が存在する場合がある。例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステルでは2つのエステル基がエカトリアル位、アキシヤル位のいずれに位置するかにより異性体となる。すなわち、2つのエステル基がそれぞれエカトリアル位、アキシヤル位にある場合はシス体、2つのエステル基がともにエカトリアル位、若しくはアキシヤル位にある場合はトランス体である。冷凍機油の用途に対しては、いずれの異性体も使用が可能である。

【0069】

脂環族ジカルボン酸ジエステルはエステル化の段階で、例えば、エステル化温度を210℃を越え230℃程度に設定した場合、トランス体が優先したエステルが得やすい。又、エステル化温度を100～210℃程度に設定した場合、シス体が優先されたエステルが得やすい。

【0070】

一方、シス体のエステルをトランス体に異性化することも可能である。異性化の方法としては、例えば、US 5231218号に準じて行うことが可能である。

【0071】

上記の製造方法によって得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、以下の特性を有し、冷凍機油として好適である。

【 0 0 7 2 】

- ・全酸価：0. 0 5 mgKOH/g以下、好ましくは0. 0 2 mgKOH/g以下である。

【 0 0 7 3 】

本発明で用いる全酸価とは、J I S - K - 2 5 0 1 に規定されているものであるが、具体的には試料 1 g 中に含まれる全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数のことであり、この値が大きいほど試料中に含まれる酸性成分が多いことを示す。

【 0 0 7 4 】

- ・硫酸灰分：1 0 p p m以下、好ましくは5 p p m以下である。

【 0 0 7 5 】

本発明で用いる灰分とは、J I S - K - 2 2 7 2 に定義される硫酸灰分の総量を示す。

【 0 0 7 6 】

- ・硫黄含量：2 0 p p m以下、好ましくは1 0 p p m以下である。

【 0 0 7 7 】

- ・リン含量：2 0 p p m以下、好ましくは1 0 p p m以下である。

【 0 0 7 8 】

- ・水酸基価：3 mgKOH/g以下、好ましくは2 mgKOH/g以下である。

【 0 0 7 9 】

- ・過酸化物価：1. 0 meq/kg以下、好ましくは0. 5 meq/kg以下である。

【 0 0 8 0 】

- ・カルボニル価：1 0 以下、好ましくは5 以下である。

【 0 0 8 1 】

- ・体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

【 0 0 8 2 】

- ・色相：5 0 以下、好ましくは3 0 以下である。

【 0 0 8 3 】

上記特性が記載の数値を超える場合は、脂環族ジカルボン酸ジエステルの電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性に劣るようになる。

【 0 0 8 4 】

又、脂環族ジカルボン酸ジエステルは、その水分含量が 1 0 0 p p m 以下、好ましくは 5 0 p p m 以下であることが推奨される。そのため、十分な脱水処理により水分除去を行うことが望ましい。脱水の条件としては、例えば、常圧下又は減圧下、好ましくは 0 . 1 3 M p a ~ 6 6 . 6 M p a の減圧下、室温 ~ 1 5 0 ° C の温度で、0 . 1 時間 ~ 1 0 時間が例示される。水分含量が 1 0 0 p p m を越える場合は、加水分解を引き起こす可能性があり、電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性に影響を及ぼす。

【 0 0 8 5 】

吸着剤を用いた精製処理工程及び脱水処理工程を行う場合、その順番は特に限定されないが、吸着剤処理の際、エステルが水分を吸収することとも考えられるため、吸着剤を用いた精製処理工程後、脱水処理工程を行うことが好ましい。

【 0 0 8 6 】

冷凍機用潤滑油

本発明に係る冷凍機用潤滑油（以下、「冷凍機油」という。）は、上記方法で調製した一般式（1）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する。

【 0 0 8 7 】

冷凍機油中に含まれる一般式（1）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの含有量としては、特に限定されないが、好ましくは冷凍機油全体の 1 0 重量% 以上が例示され、より好ましくは 2 0 重量% 以上が推奨される。

【 0 0 8 8 】

又、本発明に係る冷凍機油は、発明の効果に影響を及ぼさない範囲内で更に他の潤滑油基油（以下、「併用基油」という）の 1 種又は 2 種以上の化合物を混合して冷凍機油を調整することができる。

【 0 0 8 9 】

併用基油としては、鉱物油（石油の精製によって得られる炭化水素油）、ポリ

— α —オレフィン、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等の合成炭化水素、フィッシャートロプシュ法 (Fischer-Tropsch process) によって得られる合成炭化水素の異性化油、有機酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリフェニルエーテル、アルキルフェニルエーテル、シリコン油よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を適宜併用して混合基油として使用することができる。

【0090】

鉱物油としては溶剤精製鉱油、水素化精製鉱油、ワックス異性化油が挙げられるが、通常、100℃における動粘度が $1.0 \sim 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが用いられ、好ましくは $2.0 \sim 30 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にあるものが推奨される。

【0091】

ポリ— α —オレフィンとしては、炭素数2～16の α —オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、1—ブテン、1—ヘキセン、1—オクテン、1—デセン、1—ドデセン、1—テトラデセン、1—ヘキサデセン等）の重合体又は共重合体であって100℃における動粘度が $1.0 \sim 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が100以上のものが例示され、特に100℃における動粘度が $2.0 \sim 30 \text{ mm}^2/\text{s}$ で、粘度指数が120以上のものが推奨される。

【0092】

ポリブテンとしてはイソブチレンを重合したもの、イソブチレンをノルマルブチレンと共重合したものが、一般に100℃の動粘度が $2.0 \sim 6000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の広範囲のものが挙げられる。

【0093】

アルキルベンゼンとしては、炭素数1～40の直鎖又は分岐のアルキル基で置換された、分子量が200～450であるモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼン、テトラアルキルベンゼン等が例示される。

【0094】

アルキルナフタレンとしては、炭素数1～30の直鎖又は分岐のアルキル基で置換されたモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン等が例示される。

【0095】

本エステル以外の有機酸エステルとしては、脂肪族二塩基酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を除く脂環族ジカルボン酸エステル、ポリオールエステル及びその他のエステルが例示される。

【0096】

脂肪族二塩基酸エステルとしては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン-2酸等の炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数3～22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとの脂肪族二塩基酸ジエステルが挙げられる。

【0097】

芳香族多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物と炭素数3～22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのエステルが挙げられる。

【0098】

ポリオールエステルとしてはネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のポリオールと炭素数3～22の直鎖状及び／又は分岐鎖状の飽和の脂肪酸とのエステルを使用することが可能である。

【0099】

その他のエステルとしては、ダイマー酸若しくはその水添化合物（飽和酸）と炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのエステル、脂肪族分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル、脂肪族直鎖状カルボン酸モノアルキルエステル等のカルボン酸エステルが挙げられる。

【0100】

ポリアルキレングリコールとしては、アルコールと炭素数2～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレンオキサイドの開環重合体が例示される。アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが挙げられ、これらの1種を用いた重合体、若しくは2種以上の混合物を用

いた共重合体が使用可能である。又、片端又は両端の水酸基部分がエーテル化若しくはエステル化した化合物も使用可能である。ポリアルキレングリコールの動粘度としては、好ましくは $5.0 \sim 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) のものが用いられ、より好ましくは $5.0 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) のものが推奨される。

【0101】

ポリビニルエーテルとしては、ビニルエーテルモノマーの重合によって得られる化合物であり、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル等のモノマーを重合することにより得られる。ポリビニルエーテルの動粘度としては、好ましくは $5.0 \sim 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) のものが用いられ、より好ましくは $5.0 \sim 800 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C) のものが推奨される。

【0102】

ポリフェニルエーテルとしては、2個以上の芳香環のメタ位をエーテル結合又はチオエーテル結合でつないだ構造を有する化合物が挙げられ、具体的には、ビス(*m*-フェノキシフェニル)エーテル、*m*-ビス(*m*-フェノキシフェノキシ)ベンゼン、及びそれらの酸素の1個若しくは2個以上を硫黄に置換したチオエーテル類(通称C-エーテル)等が例示される。

【0103】

アルキルフェニルエーテルとしては、ポリフェニルエーテルに炭素数6~18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が置換した化合物が挙げられ、特に1個以上のアルキル基で置換したアルキルジフェニルエーテルが好ましい。

【0104】

シリコーン油としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーンのほか、長鎖アルキルシリコーン、フルオロシリコーン等の変性シリコーンが挙げられる。

【0105】

冷凍機油中における併用基油の含有量としては、10～90重量%が推奨される。

【0106】

本発明に係る脂環族ジカルボン酸ジエステルを冷凍機油に用いる場合、その性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、摩耗防止剤、消泡剤、加水分解抑制剤等の添加剤の1種又は2種以上を適宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

【0107】

酸化防止剤としては、2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4，4'-メチレンビス-2，6-ジ-tert-ブチルフェノール等のフェノール系、N-フェニル- α -ナフチルアミン、p，p'-ジオクチルジフェニルアミン等のアミン系、フェノチアジン等の硫黄系の化合物が使用可能である。これらの酸化防止剤は、通常、冷凍機油に対して0.01～5重量%、好ましくは0.1～2重量%添加するのがよい。

【0108】

金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系の化合物等が使用可能であり、これらの金属不活性剤は、通常、冷凍機油に対して0.01～0.4重量%添加するのがよい。

【0109】

摩耗防止剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アルキルフェニルホスフェート類、トリブチルホスフェート、ジブチルホスフェート等のりん酸エステル類、トリブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト等の亜りん酸エステル類及びこれらのアミン塩が一般的である。これらの摩耗防止剤は、通常、冷凍機油に対して0.01重量%～5重量%、好ましくは0.01重量%～2重量%添加するのがよい。

【0110】

消泡剤としては、液状シリコンが適しており、通常、冷凍機油に対して0.

0.005重量%～0.01重量%添加するのがよい。

【0111】

加水分解抑制剤としては、エポキシ化合物、例えば、アルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル類、アルキレングリコールグリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、脂環族エポキシ化合物類、エポキシ化アルケンおよびその誘導体であり、通常、冷凍機油に対して0.05重量%～2重量%添加するのがよい。

【0112】

本発明の冷凍機用潤滑油の調製方法として、例えば、一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルに併用基油及び／又は添加剤を加え、均一溶解させる方法が例示される。併用基油及び添加剤を加える順番については特に限定されない。又、水分管理の面で均一溶解後に脱水処理を行ってもよい。

【0113】

一方、適用する冷凍機の種類に応じて、一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル単独を冷凍機油としてもよい。

【0114】

本発明に係る冷凍機油は、種々のハイドロフルオロカーบอนを冷媒として使用する冷凍機の潤滑油として使用が可能である。例えば、そのようなハイドロフルオロカーบอนとしては、HFC-134a、HFC-134、HFC-125、HFC-32、HFC-143a、およびそれらの混合冷媒であるR404A、R407A、R407C、R407E、R410A、R507A等が挙げられる。

【0115】

本発明により得られる一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを冷凍機用潤滑油に適用することにより、以下に挙げる効果が発揮できる。

1) 過酸化価を1.0 meq/kg以下に調整した脂肪族一価アルコールを構成成分とする脂環族ジカルボン酸ジエステルは、色相、過酸化価などの性状が良好であり、更には電気絶縁性、熱安定性、長期加水分解安定性などの性能に優れる。

2) 過酸化価を1.0 meq/kg以下に調整し、更に、カルボニル価を15以下に

調整した脂肪族一価アルコールを構成成分とする脂環族ジカルボン酸ジエステルは、色相、過酸化物価、熱安定性及び長期加水分解安定性によりいっそうすぐれた性能を発揮できる。

3) 無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下でエステル化反応を行って得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、体積固有抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有し、加熱による酸価の上昇も少なく熱安定性が良好である。更には、長期的な加水分解安定性においても大きな差がみられる。

【0116】

冷凍機システムにおいては圧縮機の作動中の摩擦により、非常に高温な条件にさらされることがわかっている。そのため、冷凍機油では熱安定性が重要であり、高温に曝された場合の安定性が重要である。又、冷凍機作動中に漏電による事故が発生しないように電気絶縁性も重要視される。ここで熱安定性についてはエステルが高温に曝された後の酸価の上昇が小さいほど良好であることを示す。電気絶縁性については、エステルの体積固有抵抗率が高いものほど良好であることを示す。

【0117】

本発明に係る冷凍機用潤滑油に用いる脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法において、エステルを構成する炭素数 1 ～ 18 の脂肪族一価アルコール又は炭素数 3 ～ 10 の脂環族一価アルコールの物性の好ましい組み合わせとしては、

- 1) 過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下の脂肪族一価アルコール、
- 2) 過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 15 以下の脂肪族一価アルコール、
- 3) 過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 5 以下の脂肪族一価アルコール、
- 4) 過酸化物価が 0.5 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 5 以下の脂肪族一価アルコール、
- 5) 過酸化物価が 0.5 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 1 以下の脂肪族一価アルコール、

が例示できる。

【 0 1 1 8 】

本発明に係る冷凍機用潤滑油が適用できる冷凍機としては、ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いるカーエアコン、冷凍冷蔵庫、自動販売機、冷凍冷蔵ショーケース、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機が例示される。

【 0 1 1 9 】

【実施例】

以下、実施例および比較例に基いて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例等における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

【 0 1 2 0 】

〔動粘度〕

ウベローデ粘度計を用いて J I S - K - 2 2 8 3 に準拠して測定する。

【 0 1 2 1 】

〔全酸価〕

J I S - K - 2 5 0 1 に準拠して測定する。

【 0 1 2 2 】

〔色相〕

J I S - K - 0 0 7 1 - 1 - 1 9 9 8 に準拠して測定する。

【 0 1 2 3 】

〔硫酸灰分〕

J I S - K - 2 2 7 2 に準拠して測定する。

【 0 1 2 4 】

〔硫黄含量〕

硫黄分析装置 T S - 0 3 （三菱化成製）を用いて測定する。

【 0 1 2 5 】

〔リン含量〕

J I S - K - 0 1 0 2 - 1 9 9 8 に準拠して測定する。

【 0 1 2 6 】

〔水酸基価〕

J I S - K - 0070 に準拠して測定する。

【0127】

〔過酸化物価〕

基準油脂分析試験法 2. 5. 2 - 1996 に準拠して測定する。

【0128】

〔カルボニル価〕

基準油脂分析試験法 2. 5. 4 - 1996 に準拠して測定する。

【0129】

〔電気絶縁性試験〕

体積固有抵抗率を J I S - C - 2101 に準拠して 25℃ にて測定する。

【0130】

〔熱安定性試験〕

内径 53 mm、高さ 56 mm のビーカーに長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金（径 1.6 mm）を入れ、試料エステルを 4.0 g 秤りとり、オープンに入れて 175℃ で 15 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、酸価を測定する。試験前後で酸価の上昇が少ないほど熱安定性が高い。本試験は、酸素の存在下で試料エステルを加熱することによる、該エステルの耐酸化劣化の指標を示す。

【0131】

〔加水分解安定性試験〕

内径 6.6 mm、高さ 30 cm のガラス試験管に長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金（径 1.6 mm）を入れ、試料エステルを 2.0 g、蒸留水を 0.2 g 秤りとり、アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オープンに入れて 175℃ で 80 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、全酸価を測定し、全酸価の上昇の少ないもののほど加水分解安定性が良好であると判断した。本試験は、水の存在下で試料エステルを加熱することによる、該エステルの耐加水分解性の指標を示す。

【0132】

実施例 1

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた4ツ口フラスコに4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1モル）、過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.3のイソブタノール162.8 g（2.2モル）、キシレンを仕込み、窒素雰囲気下、水酸化スズ触媒（仕込み原料に対し0.2重量%）の存在下、減圧にて徐々に220℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約21時間行った。反応後、過剰のイソブタノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで90℃にて活性アルミナ処理（仕込み原料に対し0.2重量%）を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル269 gを得た。ついで、100℃、13.3 MPaの減圧条件で6時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は16 ppm、硫酸灰分は1 ppm、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.2 mgKOH/g、過酸化物価は0.3 meq/kg、カルボニル価は0.8であった。

【0133】

第1表. エステルの性状

実施例	エステル名	全酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mgKOH/g] 40°C	動粘度 [mgKOH/g] 100°C
1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	8.2	2.0
2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	17.4	3.3
3	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	21.0	4.0
4	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.2	4.8
5	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	29.4	4.7
6	1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソブチル	0.01	8.0	2.0
7	1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	18.4	3.4
8	1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.9	4.8
9	1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.3	4.8
10	1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.3	4.8

【0134】

実施例 2

過酸化物価が 0.1 meq/kg、カルボニル価が 0.2 の 2-エチルヘキサノール 286 g (2.2 モル) を用い、又、触媒として酸化スズ (仕込み原料に対し 0.2 重量%) を用い、エステル化反応条件を 230℃ で 5 時間反応を行う他は実施例 1 と同様の方法により、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル) を得た。ついで、130℃、1.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 10 であり、水分含量は 12 ppm、硫酸灰分は 1 ppm 未満、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0.8 mgKOH/g、過酸化物価は 0.2 meq/kg、カルボニル価は 0.5 であった。

【0135】

実施例 3

4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 152.1 g (1 モル)、過酸化物価が 0.1 meq/kg、カルボニル価が 3.0 のイソノナノール 316.8 g (2.2 モル) を仕込み、窒素雰囲気下、テトライソプロピルチタネート触媒 (仕込み原料に対し 0.2 重量%) の存在下、減圧にて徐々に 200℃ まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約 9 時間行った。反応後、過剰のイソノナノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで 90℃ にて活性白土処理 (仕込み原料に対し 0.2 重量%) を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニルを得た。ついで、130℃、1.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 10 であり、水分含量は 20 ppm、硫酸灰分は 1 ppm 未満、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0.8 mgKOH/g、過酸化物価は 0.2 meq/kg、カルボニル価は 1.2 であった。

【0136】

実施例 4

3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを室温で保存 (1 年間) していたところ

過酸化物価が 0.8 meq/kg、カルボニル価が 17.2 となっていた。この 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを水素化ホウ素ナトリウム 70 ppm を添加して、窒素雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。引き続き水洗を行い、脱水を行った後、濾過することにより過酸化物価が 0.4 meq/kg、カルボニル価が 0.3 である 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを得た。

【0137】

上記 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、中和、水洗後に活性炭（仕込み原料に対し 0.2 重量%）を用いる他は実施例 3 と同様の方法により 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）を得た。ついで、130℃、1.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 10 であり、水分含量は 12 ppm、硫酸灰分は 1 ppm、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 1.1 mgKOH/g、過酸化物価は 0.6 meq/kg、カルボニル価は 0.9 であつた。

【0138】

実施例 5

イソデカノールを室温で 8 ヶ月保存していたところ過酸化物価が 1.3 meq/kg、カルボニル価が 10.7 となっていた。このイソデカノールを水素化ホウ素ナトリウム 70 ppm を添加して、窒素雰囲気下、80℃で1時間攪拌した。引き続き水洗を行い、脱水を行った後、濾過することにより過酸化物価が 0.8 meq/kg、カルボニル価は 0.5 であるイソデカノールを得た。

【0139】

上記イソデカノールを用いた他は実施例 2 と同様の方法により、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシルを得た。ついで、130℃、1.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 20 であり、水分含量は 25 ppm、硫酸灰分は 1 ppm、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0.2 mgKOH/g、過酸化物価は 0.6 meq/kg、カルボニル価は 1.2 であつた。

【 0 1 4 0 】

実施例 6

過酸化物価が 0. 2 meq/kg、カルボニル価が 0. 3 のイソブタノール及び 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールスーアルダー反応をすることにより得られた 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を水添することより調整した）を用いる他は実施例 1 と同様の方法により、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）を得た。ついで、100℃、1. 3 Mpa の減圧条件で 6 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 10 であり、水分含量は 23 ppm、硫酸灰分は 1 ppm 未満、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0. 1 mgKOH/g、過酸化物価は 0. 2 meq/kg、カルボニル価は 0. 1 であった。

【 0 1 4 1 】

実施例 7

過酸化物価が 0. 1 meq/kg、カルボニル価が 0. 2 の 2-エチルヘキサノール及び 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールスーアルダー反応をすることにより得られた 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を水添することより調整した）を用いる他は実施例 2 と同様の方法により、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）を得た。ついで、130℃、1. 3 Mpa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 10 であり、水分含量は 10 ppm、硫酸灰分は 1 ppm、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0. 3 mgKOH/g、過酸化物価は 0. 3 meq/kg、カルボニル価は 0. 6 であった。

【 0 1 4 2 】

実施例 8

過酸化物価が 0. 4 meq/kg、カルボニル価が 0. 3 の 3, 5, 5-トリメチルヘキサノール（実施例 4 で使用したのと同じ）を用いた他は実施例 7 と同様の方法により、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（3, 5, 5-トリメチル

ヘキシル)を得た。ついで、130℃、1.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は28ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.9mgKOH/g、過酸化物価は0.5meq/kg、カルボニル価は0.2であった。

【0143】

実施例9

3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを室温で1年間保存していたところ、過酸化物価が0.8meq/kg、カルボニル価が17.2となっていた。この3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用いた他は実施例8と同様の方法により1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。このエステルの色相はハーゼン色数で30であり、水分含量は23ppm、硫酸灰分は4ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は1.2mgKOH/g、過酸化物価は1.0meq/kg、カルボニル価は9.8であった。

【0144】

実施例10

3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを室温で1年間保存していたところ、過酸化物価が0.8meq/kg、カルボニル価が17.2となっていた。この3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、窒素雰囲気下、酸化スズ触媒(仕込み原料に対し0.2重量%)の存在下、減圧にて徐々に225℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約8時間行った。反応後、過剰の3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで90℃にて活性炭、活性白土処理(仕込み原料に対し各々0.2重量%)を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。このエステルの色相はハーゼン色数で30であり、

水分含量は 1 6 ppm、硫酸灰分は 1 ppm未満、硫黄含量は 1 ppm未満、リン含量は 1 ppm未満、水酸基価は 0. 7 mgKOH/g、過酸化物価は 0. 6 meq/kg、カルボニル価は 4. 8 であった。

【 0 1 4 5 】

比較例 1

イソブタノールを室温で 1 0 ヶ月保存していたところ、過酸化物価が 1. 3 meq/kg、カルボニル価が 1 8. 1 となっていた。実施例 1 と同様の装置に本イソブタノール 1 6 2. 8 g (2. 2 モル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調整した) 1 5 2. 1 g (1 モル)、トルエンを仕込み、窒素雰囲気下、p-トルエンスルホン酸触媒 (仕込み原料に対し 0. 4 重量%) の存在下、減圧下にて 1 5 0℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約 8 時間行った。反応後、過剰のイソブタノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで 9 0℃にて活性炭処理 (仕込み原料に対し 0. 2 重量%) を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル 2 6 0 g を得た。ついで、1 0 0℃、1. 3 MPa の減圧条件で 6 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 2 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 1 2 0 であり、水分含量は 2 0 ppm、硫酸灰分は 1 ppm未満、硫黄含量は 2 2 ppm、リン含量は 1 ppm未満、水酸基価は 0. 5 mgKOH/g、過酸化物価は 6. 4 meq/kg、カルボニル価が 1 5. 2 であった。

【0146】

第2表. エステルの性状

比較例	エステル名	全酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mgKOH/g] 40℃	動粘度 [mgKOH/g] 100℃
1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	9.1	2.1
2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	9.0	2.1
3	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	17.4	3.3
4	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.02	29.0	4.6

【0147】

比較例 2

過酸化物価が 0.2 meq/kg、カルボニル価が 0.3 のイソブタノール（実施例 1 で使用したのと同じ）を用いた他は比較例 1 と同様の方法により、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチルを得た。ついで、100℃、1.3 MPa の減圧条件で 6 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 1 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 20 であり、水分含量は 13 ppm、硫酸灰分は 1 ppm 未満、硫黄含量は 25 ppm、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0.3 mgKOH/g、過酸化物価は 0.2 meq/kg、カルボニル価が 0.6 であった。

【0148】

比較例 3

2-エチルヘキサノールを室温で 1 年間保存していたところ、過酸化物価が 0.7 meq/kg、カルボニル価が 4.8 となっていた。この 2-エチルヘキサノールを用い、比較例 1 と同様の方法でリン酸触媒（仕込み原料に対し 0.3 重量%）の存在下、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）を得た。ついで、130℃、1.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 2 表に示す。このエステルの色相はハーゼン色数で 100 であり、水分含量は 33 ppm、硫酸灰分は 1 ppm 未満、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 32 ppm、水酸基価は 1.2 mgKOH/g、過酸化物価は 1.3 meq/kg、カルボニル価は 3.9 であった。

【0149】

比較例 4

イソデカノールを室温で 1 年間保存していたところ、過酸化物価が 1.8 meq/kg、カルボニル価が 3.9 となっていた。このイソデカノールを用い、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し 0.2 重量%）を用いてエステル化反応を 230℃で 5 時間反応行う他は比較例 1 と同様の方法により 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシルを得た。ついで、130℃、1.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第 2 表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で 70 であり、水分含量は 27 ppm、

硫酸灰分は 2 ppm、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 0.4 mgKOH/g、過酸化物価は 5.0 meq/kg、カルボニル価は 7.6 であった。

【0150】

試験例 1

実施例 1～10 及び比較例 1～4 のエステルを冷凍機油として用い、その電気絶縁性を体積固有抵抗率で評価した。結果を第 3 表に示す。

【0151】

第 3 表.

サンプル	体積固有抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	熱安定性 [酸価上昇値, mgKOH/g]	長期加水分解安定性 [酸価上昇値, mgKOH/g]
実施例 1 のエステル	8.6×10^{11}	0.53	0.83
実施例 2 のエステル	9.5×10^{11}	0.48	0.72
実施例 3 のエステル	4.5×10^{13}	0.44	0.77
実施例 4 のエステル	1.9×10^{13}	0.39	0.82
実施例 5 のエステル	8.9×10^{13}	0.70	0.83
実施例 6 のエステル	8.5×10^{11}	0.81	0.75
実施例 7 のエステル	8.1×10^{12}	0.77	0.68
実施例 8 のエステル	4.7×10^{13}	0.42	0.60
実施例 9 のエステル	8.2×10^{12}	0.88	0.97
実施例 10 のエステル	3.3×10^{13}	0.62	0.63
比較例 1 のエステル	3.2×10^{10}	3.82	14.82
比較例 2 のエステル	3.9×10^{10}	2.99	10.27
比較例 3 のエステル	3.1×10^{10}	3.16	7.56
比較例 4 のエステル	4.1×10^{12}	1.51	3.38

【0152】

試験例 2

実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 4 のエステルを冷凍機油として用い、その熱安定性を評価した。結果を第 3 表に示す。

【 0 1 5 3 】

試験例 3

実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 4 のエステルを冷凍機油として用い、長期加水分解安定性を評価した。結果を第 3 表に示す。

【 0 1 5 4 】

実施例 1 ～ 8 から明らかなように、本発明の製造方法により得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、色相、電気絶縁性、熱安定性及び加水分解安定性が良好であるため冷凍機油として用いるのに適していることが明らかである。これに対し、比較例に示すように、硫黄系又はリン系触媒を用いて反応したエステル、又は過酸化物価が 1. 0 mgKOH/g を越えるアルコールを使用して得られたエステルは、十分な中和処理及び吸着剤処理を行ったとしても、色相が悪く、過酸化物価、カルボニル価の高いものが得られる。更に、熱安定性、加水分解安定性において酸価の上昇が大きく、電気絶縁性においても体積固有抵抗率が低い値を示す。また、実施例 9 及び実施例 1 0 の結果が示すように、生成したエステルを 2 種以上の吸着剤を用いて精製処理を施すことにより、更に高性能の脂環族ジカルボン酸ジエステルが得られる。

【 0 1 5 5 】

【発明の効果】

本発明の製造方法を適用することにより、電気絶縁性、熱安定性および加水分解安定性に優れ、冷凍機油として用いるのに望ましい脂環族ジカルボン酸ジエステルが提供できる。

特許出願人 新日本理化株式会社

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 冷凍機油に用いるのに適したより高い性能を有する脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 シクロヘキサンジカルボン酸又はシクロヘキセンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、過酸化価数が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを無触媒、又は硫黄を含有しない触媒若しくはリンを含有しない触媒の存在下でエステル化する、一般式(1)



[式中、A、X、R¹、R²は明細書に記載されたとおりである。]
で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000191250]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
氏 名	新日本理化株式会社

